

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2002 年1 月17 日 (17.01.2002)

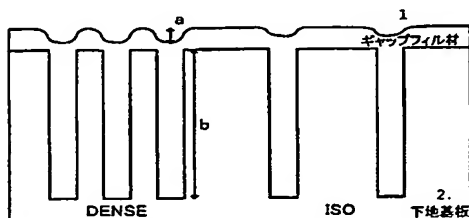
PCT

(10) 国際公開番号  
WO 02/05035 A1

- (51) 国際特許分類: G03F 7/11, C08L (TAKEI, Satoshi) [JP/JP]. 水沢賢一 (MIZUSAWA, Ken-ichi) [JP/JP]; 〒274-8507 千葉県船橋市坪井町722番地1 日産化学工業株式会社 電子材料研究所内 Chiba (JP). 曾根靖久 (SONE, Yasuhisa) [JP/JP]; 〒101-0054 東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1 日産化学工業株式会社内 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP01/06045
- (22) 国際出願日: 2001 年7 月12 日 (12.07.2001)
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (74) 代理人: 萼 経夫, 外(HANABUSA, Tsuneo et al.); 〒101-0062 東京都千代田区神田駿河台1丁目6番地 お茶の水スクエアB館 萼特許事務所内 Tokyo (JP).
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:  
特願2000-210844 2000 年7 月12 日 (12.07.2000) JP  
特願2000-298044 2000 年9 月29 日 (29.09.2000) JP  
特願2001-167701 2001 年6 月4 日 (04.06.2001) JP
- (81) 指定国 (国内): CN, KR, SG, US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日産化学工業株式会社 (NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒101-0054 東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1 Tokyo (JP).
- 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- (72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 竹井 敏
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: LITHOGRAPHIC GAP-FILLER FORMING COMPOSITION

(54) 発明の名称: リソグラフィー用ギャップフィル材形成組成物



$$\text{平坦化率}(\%) = 1 - \frac{(a/b)}{3} \times 100$$

- 1...GAP FILLER  
2...GROUND SUBSTRATE  
3...FLATTENING FACTOR

(57) Abstract: A gap-filler forming composition which, as a lithographic gap-filler superior in flattenability on a substrate having irregularities such as holes or trenches, causing no intermixing with a resist layer, and having a high dry etching rate as compared with the resist, is used in producing semiconductor devices by a method using the gap-filler to cover the resist on the substrate having holes having an aspect ratio, defined as height/diameter, of 1 or above to transfer images onto the substrate by utilization of lithographic process, the composition being used to coat the substrate prior to the coating of the resist so as to flatten the substrate surface, the composition being characterized by containing a polymer solution consisting of a polymer and a solvent.

[続葉有]

WO 02/05035 A1



---

(57) 要約:

本発明は、ホールやトレンチ等の凹凸のある基板上の平坦化性に優れ、レジスト層とのインターミキシングが起こらず、レジストに比較して大きなドライエッチング速度を有するリソグラフィー用ギャップフィル材として、高さ／直径で示されるアスペクト比が1以上のホールを有する基板にレジストを被覆しリソグラフィープロセスを利用して基板上に画像を転写する方法による半導体装置の製造において使用され、レジストを被覆する前の該基板に被覆して基板表面を平坦にするギャップフィル材形成組成物であって、ポリマーと溶媒とからなるポリマー溶液を含有することを特徴とするギャップフィル材形成組成物を提供する。

## 明 細 書

### リソグラフィー用ギャップフィル材形成組成物

#### 技術分野

本発明は、新規なリソグラフィー用ギャップフィル材形成組成物に関する。詳しくは、ホールやトレンチ等の凹凸のある基板上での平坦化性に優れ、レジスト層とのインターミキシングが起こらず、優れたレジストパターンが得られ、レジストに比較して大きなドライエッチング速度を有するリソグラフィー用ギャップフィル材を形成し得るものであって、特に近年、半導体デバイスの配線遅延を小さくするために用いられる配線材Cu（銅）を導入するためのダマシンプロセス用のギャップフィル材形成組成物に関する。

#### 背景技術

半導体装置の製造では、フォトレジストを用いたリソグラフィーによる微細加工が行われている。該微細加工ではシリコンウエハーの上にフォトレジスト組成物の薄膜を形成し、その上に半導体装置のパターンが描かれたマスクを介して紫外線等の活性光線を照射し、現像し、得られたレジストパターンを保護膜としてシリコンウエハーをエッチング処理する。そして近年の半導体装置の高集積度化に従って、該加工において使用される活性光線はi線（365nm）からKrFエキシマレーザー（248nm）へと短波長化される傾向にある。これに伴い、基板からの活性光線の乱反射や定在波の影響が大きな問題となっている。そこで該問題を解決する方法として、フォトレジストと基板の間に反射防止膜（Bottom Anti-Reflective Coating、BARC）を設ける方法が広く検討されるようになった。

前記反射防止膜としては、チタン、二酸化チタン、窒化チタン、酸化クロム、窒化酸化ケイ素等からなる無機反射防止膜、および吸光性物質と高分子化合物とからなる有機反射防止膜が知られている。前者は膜形成に真空蒸着装置、CVD装置、スパッタリング装置等の設備を必要とするのに対し、後者は特別の設備を

必要としない点で有利とされ数多くの検討が行われている。その例としては、米国特許第 5 9 1 9 5 9 9 号明細書に記載されるような架橋形成官能基であるヒドロキシシルキ基と吸光基を同一分子内に有するアクリル樹脂型反射防止膜、米国特許第 5 6 9 3 6 9 1 号明細書に記載されるような架橋形成官能基であるヒドロキシシルキ基と吸光基を同一分子内に有するノボラック樹脂型反射防止膜等が挙げられる。

有機系反射防止膜用材料に望まれる特性としては、光や放射線に対して大きな吸光度を有すること、レジスト溶剤に不溶であること（レジスト層とのインターミキシングが起こらないこと）、塗布時または加熱乾燥時に反射防止膜材料から上塗りレジスト中への低分子拡散物がないこと、レジストに比べて大きなドライエッチング速度を有すること等があり、それらは例えば Proc. SPIE, Vol. 3678, 800-809, Proc. SPIE, Vol. 3678, 174-185 (1999)、Proc. SPIE, Vol. 2195, 225-229 (1994)にも記載されている。

ところが、0. 1 3  $\mu\text{m}$  以下の微細度を持つ L S I パターンルールになると、配線遅延が L S I の高速化に与える影響が多くなり、現状の L S I のプロセス技術により L S I の高性能化を進展させていくことは難しくなっている。そこで、配線遅延を小さくするために用いられる配線材の一つが C u ある。

配線材を現在の A l から C u へ変更するために導入される技術がデュアルダマシンプロセスであり、例えば米国特許第 6 0 5 7 2 3 9 号明細書に記載されている。該プロセスにおいては、従来の配線材 A l の基板に比べアスペクト比（凹凸）が大きい基板上に反射防止膜を用いることになる。

デュアルダマシンプロセス用の反射防止膜材料については、上記した特性以外に、ホール周辺部の下地基板における反射防止膜の被覆性を制御すること、一定膜厚で反射防止膜を塗布したときに光や放射線に対して大きな吸光度を有すること、および基板の凹凸形状に依存しない高平坦化性を持っていることが望まれる。しかしながら、有機系反射防止膜用材料をデュアルダマシンプロセス用の反射防止膜材料として用いることは困難である。

そこで、光や放射線に対して大きな吸光度を有する無機や有機系反射防止膜と、平坦化を目的とするリソグラフィー用ギャップフィル材の 2 層を使用するプロセ

スが考えられている。ここで述べられるリソグラフィー用ギャップフィル材は、Gap-Filling 材であり、即ち充填材または平坦化材である。このプロセスの利点は、リソグラフィー工程において高解像度をもたらす、かつエッチング工程で下地基板とのエッチング選択比が大きくなることである。リソグラフィー用ギャップフィル材は、基板の凹凸を平坦化し、同時に、吸光度を有する化合物を含まないため高エッチレートを有し、エッチング工程においてレジストとの大きなエッチング選択比を達成する。

リソグラフィー用ギャップフィル材に要求されている特性としては、レジスト溶剤に不溶であること（レジスト層とのインターミキシングが起こらないこと）、塗布時または加熱乾燥時に反射防止膜材料から上塗りレジスト中への低分子拡散物がないこと、レジストに比べて大きなドライエッチング速度を有すること、およびアスペクト比（凹凸）が大きい基板上を平坦化できること等が挙げられる。これらの要求の全てを満たすリソグラフィー用ギャップフィル材の開発が望まれている。

即ち、本発明の目的は、ダマシンプロセスで使用する、ホールやトレンチ等の凹凸のある基板上の平坦化性に優れ、レジスト層とのインターミキシングが起こらず、優れたレジストパターンが得られ、レジストに比較して大きなドライエッチング速度を有するリソグラフィー用ギャップフィル材を形成する組成物を提供すること、並びに該リソグラフィー用ギャップフィル材形成組成物を用いたレジストパターンの形成法を提供することにある。

### 発明の開示

こうした現状に鑑み本発明者等は鋭意研究を重ねた結果、一定膜厚でリソグラフィー用ギャップフィル材形成組成物を塗布したときに、基板の凹凸形状に依存せずに平坦化性を高めるには、ギャップフィル材形成組成物に含まれるポリマー溶液の固形分濃度と粘度とが特定の関係を満たすこと、ポリマー溶液に用いるポリマーと溶媒とが特定の関係を満たすこと、並びにポリマーは p-ビニルフェノール構造を含むことが良いことを見出し、本発明を完成したものである。

本発明は第 1 観点として、高さ／直径で示されるアスペクト比が 1 以上のホー

ルを有する基板にレジストを被覆しリソグラフィープロセスを利用して基板上に画像を転写する方法による半導体装置の製造において使用され、レジストを被覆する前の該基板に被覆して基板表面を平坦にするギャップフィル材形成組成物であって、ポリマーと溶媒とからなるポリマー溶液を含有することを特徴とするギャップフィル材形成組成物、

第2観点として、前記ポリマー溶液は、[粘度 (mPa s) の対数変化] / [固形分濃度 (重量%) の変化] で示される係数Hが0.06以下であり、かつ固形分濃度25重量%で測定した粘度が1~80mPa sであることを特徴とする、第1観点到記載のギャップフィル材形成組成物、

第3観点として、前記ポリマー溶液は固形分を0.1~30重量%含有することを特徴とする、第1観点または第2観点到記載のギャップフィル材形成組成物、

第4観点として、前記溶媒は、前記ポリマーのガラス転移温度より高い沸点を有する溶媒(s)を全溶媒に基づいて20重量%以上含有することを特徴とする、第1観点ないし第3観点的うちのいずれか一つに記載のギャップフィル材形成組成物、

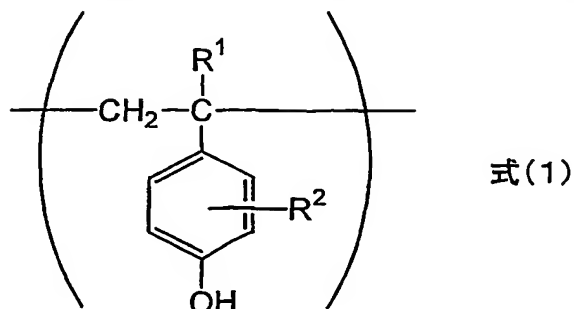
第5観点として、前記溶媒(s)の沸点是前記ポリマーのガラス転移温度より10℃以上高いことを特徴とする、第4観点到記載のギャップフィル材形成組成物、

第6観点として、前記溶媒(s)の沸点は145~220℃であることを特徴とする、第1観点ないし第5観点的うちのいずれか一つに記載のギャップフィル材形成組成物、

第7観点として、前記溶媒(s)は、乳酸ブチル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、シクロヘキサノン、ジエチレングリコールモノメチルエーテルまたはこれらの混合物であることを特徴とする、第1観点ないし第6観点的うちのいずれか一つに記載のギャップフィル材形成組成物、

第8観点として、前記ポリマーの重量平均分子量は500~30000であることを特徴とする、第1観点ないし第7観点的うちのいずれか一つに記載のギャップフィル材形成組成物、

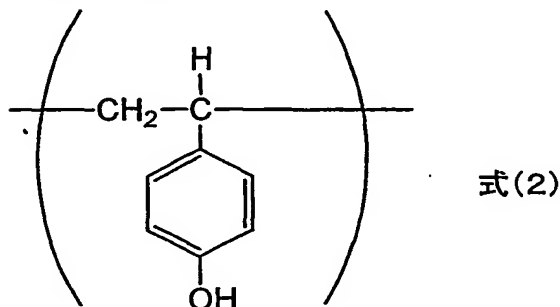
第9観点として、前記ポリマーは、次式(1)：



[式中、 $R^1$ および $R^2$ はそれぞれ独立して、水素原子、メチル基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子またはシアノ基を表す。] で表される繰り返し単位を少なくとも含むことを特徴とする、第1観点ないし第8観点のうちのいずれか一つに記載のギャップフィル材形成組成物、

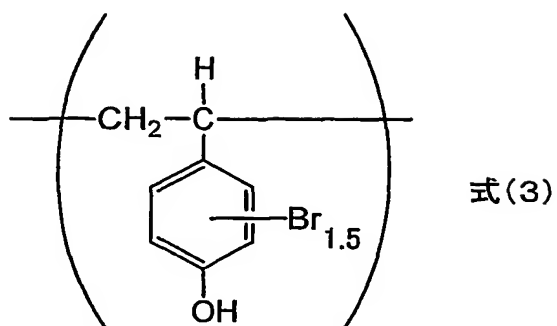
第10観点として、前記ポリマーは、式(1)で表される繰り返し単位からなるホモポリマー、または式(1)で表される繰り返し単位と、側鎖に芳香族部分またはカルボン酸エステル部分を含むビニル基である繰り返し単位とからなるコポリマーであることを特徴とする、第9観点に記載のギャップフィル材形成組成物、

第11観点として、前記ポリマーは、次式(2)：



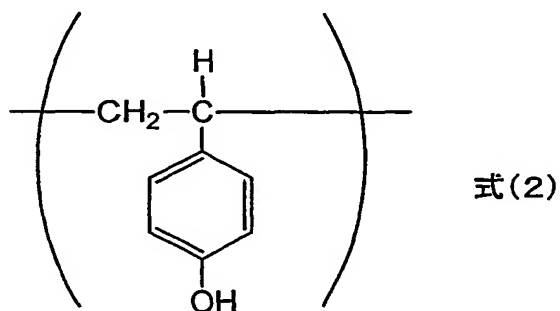
で表される繰り返し単位からなるポリ p-ビニルフェノールであることを特徴とする、第10観点に記載のギャップフィル材形成組成物、

第12観点として、前記ポリマーは、次式(3)：

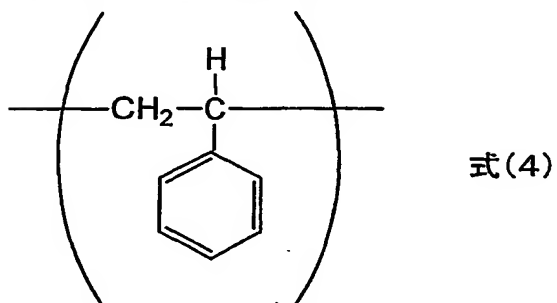


で表される繰り返し単位からなるポリ p-ビニルフェノールの臭素化物であることを特徴とする、第10観点に記載のギャップフィル材形成組成物、

第13観点として、前記ポリマーは、次式(2)：



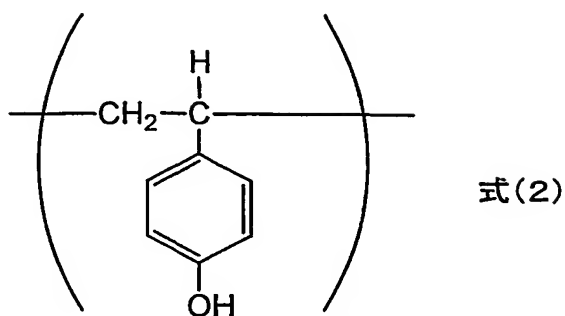
で表される繰り返し単位と、次式(4)：



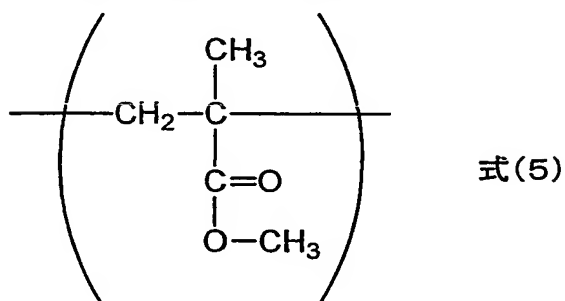
で表される繰り返し単位とからなり、式(2)で表される繰り返し単位がポリマー中の全繰り返し単位数に基づいて20%以上含まれる p-ビニルフェノールとスチレンとのコポリマーであることを特徴とする、第10観点に記載のギャップフィル材形成組成物、

第14観点として、前記ポリマーは、次式(2)：



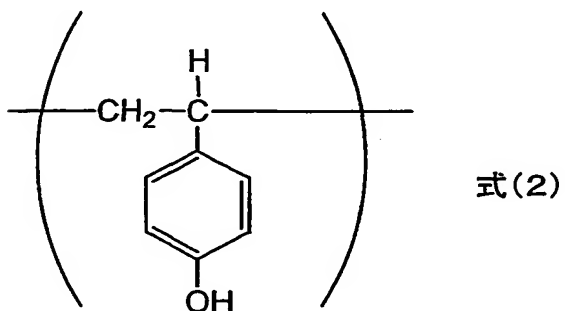


で表される繰り返し単位と、次式 (5) :

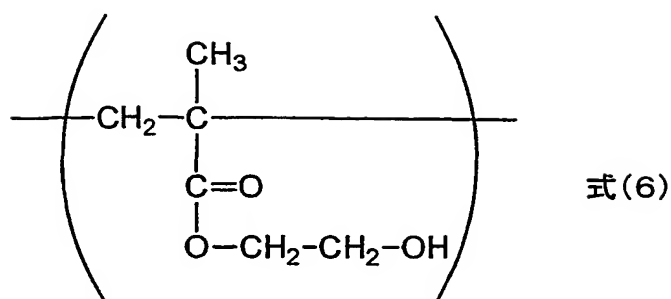


で表される繰り返し単位からなり、式 (2) で表される繰り返し単位がポリマー中の全繰り返し単位数に基づいて 20% 以上含まれる p-ビニルフェノールとメタクリル酸メチルのコポリマーであることを特徴とする、第 10 観点に記載のギャップフィル材形成組成物、

第 15 観点として、前記ポリマーは、次式 (2) :

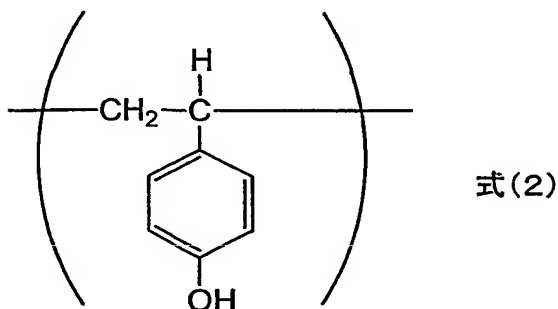


で表される繰り返し単位と、次式 (6) :

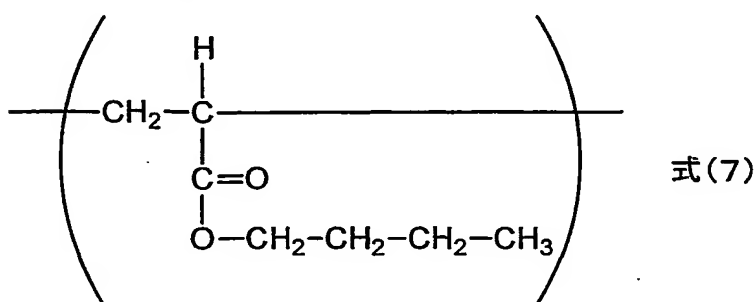


で表される繰り返し単位からなり、式(2)で表される繰り返し単位がポリマー中の全繰り返し単位数に基づいて20%以上含まれるp-ビニルフェノールとメタクリル酸2-ヒドロキシエチルのコポリマーであることを特徴とする、第10観点に記載のギャップフィル材形成組成物、

第16観点として、前記ポリマーは、次式(2)：



で表される繰り返し単位と、次式(7)：



で表される繰り返し単位からなり、式(2)で表される繰り返し単位がポリマー中の全繰り返し単位数に基づいて20%以上含まれるp-ビニルフェノールとアクリル酸ブチルのコポリマーであることを特徴とする、第10観点に記載のギャップフィル材形成組成物、

第17観点として、前記ギャップフィル材形成組成物はさらに少なくとも2個の架橋形成官能基を有する架橋剤を含有することを特徴とする、第1観点ないし

第16観点のうちのいずれか一つに記載のギャップフィル材形成組成物、

第18観点として、半導体装置製造のリソグラフィープロセスにおいて、前記ギャップフィル材形成組成物を基板上に塗布し、そして焼成することからなることを特徴とする、第1観点ないし第17観点のうちのいずれか一つに記載のギャップフィル材形成組成物の使用方法、

第19観点として、(A)工程：高さ／直径で示されるアスペクト比が1以上のホールを有する基板に、ポリマーと溶媒とからなるポリマー溶液を含有するギャップフィル材形成組成物を塗布し、乾燥することにより該基板上に平坦化された充填層を形成する工程、

(B)工程：レジストを塗布し乾燥する工程、および

(C)工程：露光、現像、およびエッチングする工程

からなることを特徴とする、基板上に画像を転写し集積回路素子を形成する半導体装置の製造方法、

第20観点として、(A)工程で使用するギャップフィル材形成組成物は第1観点ないし第17観点のうちのいずれか一つに記載のものであることを特徴とする、第19観点に記載の半導体装置の製造方法、並びに

第21観点として、さらに、(A)工程においてギャップフィル材形成組成物により充填層を形成する前または後に、反射防止膜を形成する(A')工程を含むことを特徴とする、第19観点に記載の半導体装置の製造方法に関する。

#### 図面の簡単な説明

図1は、ホールを有する基板にギャップフィル材を塗布した状態の断面図である。aはホール中心でのリソグラフィー用ギャップフィル材の凹み深さ( $\mu\text{m}$ )を示し、そしてbは使用した基板における当初のホールの深さ( $\mu\text{m}$ )を示す。

図2は、実施例および比較例において用いたポリマー溶液の濃度(重量%)と粘度( $\text{mPa}\cdot\text{s}$ )の関係を示すグラフである。横軸は濃度の値を示し、縦軸は25℃で測定した粘度の値を常用対数で示す。①は実施例1と実施例2の係数Hを示す直線、②は実施例3の係数Hを示す直線、③は実施例5の係数Hを示す直線、

④は実施例 6 の係数Hを示す直線、⑤は比較例 2 の係数Hを示す直線、そして⑥は比較例 3 の係数Hを示す直線である。

#### 発明を実施するための最良の形態

デュアルダマシン法は、基板上に配線溝（トレンチ）と接続ホール（ホール）を同一箇所にて設け、それらにCuを埋め込み利用するものである。これらデュアルダマシン法は、チップサイズの小型化および配線遅延の問題を克服できる。

フォトリソレジストを被覆しリソグラフィプロセスを利用して基板上に画像を転写する際に、基板上面からの反射、即ちフォトリソレジスト下面からの反射により矩形なレジストパターンが得られなくなることを回避するために基板とレジストとの間に反射防止膜材料等の下地材料が塗布される。

しかし、デュアルダマシンプロセスに使用される基板は、高さ／直径で示されるアスペクト比が1以上、通常は1～20の範囲のホールを有するため、従来の反射防止膜材料等の下地材料では流動特性が十分でなく、ホール細部まで下地材料が流込まない。その結果、下地材料がスピナーによって塗布され乾燥された後に、ホール中心部において下地材料の凹みが発生し、その上にレジストを塗布しても、レジスト下面の凹凸に起因する乱反射によって良好なパターンが得られない場合があった。

下地材料の流動性の低下は、基板に下地材料を滴下してスピナーにより塗布するときに、基板の回転によって下地材料中の溶媒が蒸発して、下地材料中の固形分濃度が増大し、その結果下地材料の粘度が増大することに起因することが判明した。塗布前の下地材料の固形分濃度は通常10重量%前後であるが、スピナー上で下地材料がホールに流れ込む際には、その固形分が20～50重量%、また条件によっては70重量%前後まで増大する。即ち、塗布前の粘度に比べ、固形分濃度の増大に起因する粘度の比例的な増大のために、ホールへの流れ込み性が低下していた。従って、下地材料には固形分濃度が増大しても、粘度変化の少ないことが求められる。

さらに、上記プロセスの下地材料は、ホールとトレンチを同時にエッチングにより作成するために、ドライエッチング速度がレジストに比べて大きいことが必

要である。反射防止膜材料等の下地材料では反射防止機能を付与するため露光光を吸収できる吸光係数の大きな吸光部位（クロモフォア）を有しているので、一般的にドライエッチング速度が低い。従って、下地材料は、ドライエッチング速度の向上のために、クロモフォアを含有しないことが望ましい。

ホールを有する基板の平坦化は、先ず、スピナーを用いて下地材料を塗布する際になされる（第1段階の平坦化）が、本発明者等は、上記の塗布時の平坦化のために必要とされる良好な下地材料の流動特性は、固形分濃度を25重量%として測定した粘度の値が1～80 mPa sであり、かつ[粘度(mPa s)の対数変化] / [固形分濃度(重量%)の変化]で示される係数Hが0.06以下であるときに達成されることを見出した。そして、このような条件を満たすポリマー溶液を含有する組成物が、ホールを有する基板を平坦化するためのリソグラフィ用ギャップフィル材を形成することに適していることを発見した。

ここで、粘度の対数変化の値は常用対数で示される。また、25重量%の固形分濃度とはホールへの流れ込みが予想されるときにの濃度であり、1～80 mPa sの範囲とはアスペクト比が1以上のホールへの良好な流れ込み性を確保する上で必要な粘度範囲である。この粘度値が固形分濃度の変化によって大きく変化しないようにするために、上記係数Hが0.06以下に保持できるポリマー溶液を用いる。係数Hがゼロに近づくことは、固形分濃度の変化に対する粘度の（対数）変化が小さくなることを意味し、Hがゼロとなることが理想的であるが、実際には $0.02 \leq H \leq 0.06$ である。係数Hは例えば固形分濃度8重量%程度から25重量%程度の25℃での粘度変化率をE型粘度計で実測することで、容易に割り出すことができる。

しかし、基板にスピナーを用いて下地材料を塗布した後にも、まだ下地材料がホール全体に充填されずに、ホール内部に空洞が残っている場合がある。そのような場合には、該空洞は下地材料の加熱硬化時に平坦化される必要がある（第二段階の平坦化）。即ち、第二段階の平坦化には、下地材料の加熱硬化時に固形分濃度の増大を遅延させること、およびポリマーのガラス転移温度以上に加熱された際にも下地材料が流動性を有することが必要となる。

このような特性は、ポリマー溶液を形成する溶媒の少なくとも一部がポリマー

のガラス転移温度より高い沸点、好ましくは10℃以上高い沸点を有する溶媒(s)からなることによって達成される。そして、溶媒(s)の沸点は145～220℃の範囲にあることが好ましい。このような高沸点の溶媒(s)を用いることにより、焼成工程における溶媒揮発速度を小さくし、粘度上昇を遅延させることが可能となる。そして、粘度上昇の遅延により、ポリマーをガラス転移温度以上で加熱したときにポリマー溶液の流動化が起こり、ホール内部に残っていた空洞は完全に充填されると共に、塗布された下地材料全体が流動化されているため、たとえホール上部にホールの充填による凹みを生じていたとしても、直ちに周囲から下地材料が流れ込み、基板上に形成された下地材料は平坦化される。

しかし、溶媒(s)の沸点が高すぎても好ましくない。これは、通常は220℃以下で行われるスピン塗布後の加熱硬化処理時に溶媒が揮発せず、ギャップフィル材中に残存するためである。そこで、前記ポリマー溶液に使用される溶媒(s)は、145～220℃の範囲の沸点を有することが好ましい。該ポリマー溶液の溶媒は高沸点の溶媒(s)を主成分とするものであるが、低沸点の溶媒の混入を妨げるものではない。しかし、全溶媒中に溶媒(s)が20重量%以上、好ましくは30重量%以上の割合で含有することが好ましい。高沸点の溶媒(s)のみからなる溶媒を用いることもできるが、高沸点の溶媒(s)は全溶媒中で通常は20～80重量%、好ましくは30～80重量%の割合で使用される。この割合が20重量%未満では焼成時に溶媒が全て揮発してしまい、ポリマーの流動性が低下して平坦化性が悪化する。一方、80重量%を越える場合は塗布されたギャップフィル材の表面性の点で問題がある。

本発明のギャップフィル材形成組成物は、基板に被覆して基板表面を平坦にするために用いられるが、また基板から脱離する低分子化合物を閉じ込める効果も奏する。

本発明のギャップフィル材形成組成物は、前記ポリマー溶液以外に、少なくとも2個の架橋形成官能基をもつ架橋剤、架橋触媒および必要に応じたその他の添加剤を含有し得る。ポリマー、架橋剤、架橋触媒等を加えた全固形分は、0.1～30重量%、好ましくは0.1～20重量%である。そして、ポリマーの含有量は、全固形分に対して30～99重量%、好ましくは50～90重量%である。

本発明のギャップフィル材形成組成物中に含有されるポリマー溶液中のポリマーの分子量は、使用する塗布溶剤、溶液粘度、膜形状等により変動するが、重量平均分子量として1000～100000、好ましくは1000～60000、さらに好ましくは1000～30000である。重量平均分子量が1000未満のポリマーでは非結晶状態の膜を得ることが困難であり、さらに焼成工程において昇華する可能性が高く、平坦な膜を得ることが難しい。また、重量平均分子量が30000を越えるポリマーでは上記の粘度条件を満たすポリマーは少ない。

前記ポリマーとしては、架橋形成官能基であるヒドロキシル基を少なくとも繰り返し単位当たり1つ以上含有するポリマーが好ましい。その例は、アクリル酸類、ヒドロキシアルキルアクリレート類、ヒドロキシアルキルメタクリレート類、スチレン類、セルロース類、クロトン酸類等から選択される分子中に付加重合性不飽和結合を1個有する化合物を重合して得られる熱可塑性ポリマー、または熱硬化性フェノール樹脂等である。

以下に、アクリル酸類、ヒドロキシアルキルアクリレート類、ヒドロキシアルキルメタクリレート類、スチレン類、セルロース類、およびクロトン酸類の例を挙げる。

アクリル酸類：アクリル酸、およびメタクリル酸。

ヒドロキシアルキルアクリレート類：炭素原子数1ないし10の側鎖アルキル基を有するヒドロキシアルキルアクリレート、例えば、ヒドロキシメチルアクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、およびヒドロキシブチルアクリレート。

ヒドロキシアルキルメタクリレート類：炭素原子数1ないし10の側鎖アルキル基を有するヒドロキシアルキルメタクリレート、例えば、ヒドロキシメチルメタクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、およびヒドロキシブチルメタクリレート。

スチレン類：ヒドロキシスチレン、ヒドロキシプロモスチレン、およびカルボキシスチレン。

セルロース類：セルロース、セルロースアセテート、セルロースナイトレート、チトサン。

クロトン酸類：炭素原子数1ないし10のアルキル基を有するクロトン酸、例えば、メチルクロトネート、エチルクロトネート、プロピルクロトネート、およびブチルクロトネート。

フェノール樹脂は、フェノール類とアルデヒド類とを酸触媒存在下で重縮合して得ることができる。この際使用され得るフェノール類としては、例えば、フェノール、*o*-クレゾール、*m*-クレゾール、*p*-クレゾール、*o*-エチルフェノール、*m*-エチルフェノール、*p*-エチルフェノール、*o*-ブチルフェノール、*m*-ブチルフェノール、*p*-ブチルフェノール、2, 3-キシレノール、2, 4-キシレノール、2, 5-キシレノール、3, 4-キシレノール、3, 5-キシレノール、2, 3, 5-トリメチルフェノール、3, 4, 5-トリメチルフェノール、*p*-フェニルフェノール、ヒドロキノン、カテコール、レゾルシノール、2-メチルレゾルシノール、ピロガロール、 $\alpha$ -ナフトール、 $\beta$ -ナフトール、ビスフェノールA、ジヒドロキシ安息香酸エステル、*o*-ニトロフェノール、*m*-ニトロフェノール、*p*-ニトロフェノール、*o*-クロロフェノール、*m*-クロロフェノール、*p*-クロロフェノール等を挙げることができる。これらのうち、*o*-クレゾール、*m*-クレゾール、*p*-クレゾール、2, 3-キシレノール、2, 4-キシレノール、2, 5-キシレノール、2, 3, 5-トリメチルフェノール、レゾルシノール、および2-メチルレゾルシノールが好ましい。

また、上記フェノール類と重縮合するアルデヒド類としては、例えば、ホルムアルデヒド、トリオキサン、パラホルムアルデヒド、ベンズアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピルアルデヒド、フェニルアルデヒド、 $\alpha$ -フェニルプロピルアルデヒド、 $\beta$ -フェニルプロピルアルデヒド、*o*-ヒドロキシベンズアルデヒド、*m*-ヒドロキシベンズアルデヒド、*p*-ヒドロキシベンズアルデヒド、*o*-クロロベンズアルデヒド、*m*-クロロベンズアルデヒド、*p*-クロロベンズアルデヒド、*o*-ニトロベンズアルデヒド、*m*-ニトロベンズアルデヒド、*p*-ニトロベンズアルデヒド、*o*-メチルベンズアルデヒド、*m*-メチルベンズアルデヒド、*p*-メチルベンズアルデヒド、*o*-エチルベンズアルデヒド、*m*-エチルベンズアルデヒド、*p*-エチルベンズアルデヒド、*p*-ノルマルブチルアルデヒド、フルフラール、1-ナフトアルデヒド、2-ナフトアルデヒド、2-ヒドロキシ



ー1ーナフトアルデヒド等を挙げることができる。これらのうち、特にホルムアルデヒドが好ましい。

前記ポリマーには、上記ポリマー以外の非架橋性のモノマーを共重合することも可能であり、これによりドライエッチング速度、反射率等の微調整を行い得る。このような共重合モノマーとしては、例えば、アクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリル酸エステル類、メタクリルアミド類、アリル化合物類、ビニルエーテル類、ビニルエステル類、スチレン類、クロトン酸エステル類等から選択される付加重合性不飽和結合を1個有する化合物が挙げられる。

以下に、アクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリル酸エステル類、メタクリルアミド類、アリル化合物類、ビニルエーテル類、ビニルエステル類、スチレン類、およびクロトン酸エステル類の例を挙げる。

アクリル酸エステル類：炭素原子数1ないし10のアルキル基を有するアルキルアクリレート。

メタクリル酸エステル類：炭素原子数1ないし10のアルキル基を有するアルキルメタクリレート。

アクリルアミド類：アクリルアミド、N-アルキルアクリルアミド、N-アリールアクリルアミド、N, N-ジアルキルアクリルアミド、N, N-ジアリールアクリルアミド、N-メチル-N-フェニルアクリルアミド、およびN-2-アセトアミドエチル-N-アセチルアクリルアミド。

メタクリルアミド類：メタクリルアミド、N-アルキルメタクリルアミド、N-アリールメタクリルアミド、N, N-ジアルキルメタクリルアミド、N, N-ジアリールメタクリルアミド、N-メチル-N-フェニルメタクリルアミド、およびN-エチル-N-フェニルメタクリルアミド。

ビニルエーテル類：アルキルビニルエーテル、およびビニルアリールエーテル。

ビニルエステル類：ビニルブチレート、ビニルイソブチレート、およびビニルトリメチルアセテート。

スチレン類：スチレン、アルキルスチレン、アルコキシスチレン、およびハロゲンスチレン。

クロトン酸エステル類：クロトン酸アルキル、例えば、クロトン酸ブチル、ク

クロトン酸ヘキシル、およびグリセリンモノクロトネート。

また、イタコン酸ジアルキル類、マレイン酸あるいはフマル酸のジアルキルエステル類またはモノアルキルエステル類、クロトン酸、イタコン酸、無水マレイン酸、マレイミド、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、マレイロニトリル等を用いることもできる。その他、一般的に、架橋反応基であるヒドロキシル基を繰り返し単位当たり少なくとも1つ以上含有するポリマーと共重合可能である付加重合性不飽和化合物であれば用いることができる。

本発明のギャップフィル剤形成組成物中のポリマーは、ランダムポリマー、ブロックポリマーまたはグラフトポリマーのいずれであってもよく。ラジカル重合、アニオン重合、カチオン重合等の方法により合成することができる。また、溶液重合、懸濁重合、乳化重合、塊状重合等、種々の形態を用いることができる。

前記ポリマーは、好ましくは、式(1)で表される繰り返し単位を少なくとも含む。つまり、式(1)で表される繰り返し単位を必須とし、式(1)で表される繰り返し単位のみからなるホモポリマーもしくはその誘導体、または式(1)で表される繰り返し単位とそれと共重合可能な他の繰り返し単位からなるコポリマーが好ましい。

より好ましい前記ポリマーは、式(1)の繰り返し単位からなるホモポリマー、または式(1)で表される繰り返し単位と、側鎖に芳香族部分またはカルボン酸エステル部分を含むビニル基である繰り返し単位とからなるコポリマーである。

前記芳香族部分とは、例えばベンゼン環、置換基を有するベンゼン環等である。また、前記カルボン酸エステル部分とはメチル、エチル、プロピル、ブチル、ヘキシル、ヒドロキシメチル、2-ヒドロキシエチル、3-ヒドロキシプロピル等のエステルが挙げられる。

本発明のギャップフィル材形成組成物に用いられるポリマーは、より具体的には式(2)または(3)で表される繰り返し単位からなるホモポリマー、または式(2)で表される繰り返し単位と、式(4)ないし(7)で表される繰り返し単位からなるコポリマーであることが好ましい。

式(2)で表される繰り返し単位はp-ビニルフェノールであり、該繰り返し単位を重合して得られるホモポリマーは、常法によって得ることができる。例え

ば、プロピレングリコールに *p*-ヒドロキシスチレンモノマーが溶解した溶液 (LANCASTER 社製) 中に窒素を 30 分間通気し、その反応液を 70℃ に保ちながら、重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル (AIBN、純正化学 (株) 製) を添加し、窒素雰囲気下で 48 時間攪拌することにより得られる。反応物は蒸留水 1 リットル中に再沈することにより、粉体として回収できる。このポリマーの重量平均分子量は、1000~100000、好ましくは 1000~60000、さらに好ましくは 1000~30000 である。また、このポリマーは市販品としても入手することが可能である。

式 (3) で表される繰り返し単位からなるホモポリマーは、*p*-ビニルフェノール 1 単位当たり、平均して 1.5 個の臭素原子が *p*-ビニルフェノールのベンゼン環のオルト位および／またはメタ位の水素原子と置換したものである。このポリマーを得る方法としては、式 (2) で表される繰り返し単位からなるホモポリマーを臭素化する方法が挙げられる。例えば、式 (2) で表される繰り返し単位からなるホモポリマーを四塩化炭素または二硫化炭素に溶解させた後、溶液中に窒素を 30 分間通気し、その溶液に室温で臭素を添加し、5 時間攪拌することにより得られる。反応物は蒸留水 1 リットル中に再沈することにより、粉体として回収できる。このポリマーの重量平均分子量は、1000~100000、好ましくは 1000~60000、さらに好ましくは 1000~30000 である。また、このポリマーは市販品としても入手することが可能である。

式 (2) で表される繰り返し単位と式 (4) で表される繰り返し単位からなるコポリマーでは、式 (2) で表される *p*-ビニルフェノール単位が主成分であり、該繰り返し単位がコポリマー中の全繰り返し単位数に基づいて、20% 以上、好ましくは 20%~80% 含まれる。また該コポリマーは、例えば、市販されている *p*-ヒドロキシスチレンモノマーとスチレンモノマーをプロピレングリコールに溶解させた後、反応液中に窒素を 30 分間通気し、その反応液を 70℃ に保ちながら、重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル (AIBN) を添加し、窒素雰囲気下で 48 時間攪拌することにより得られる。反応物は蒸留水 1 リットル中に再沈することにより、粉体として回収できる。このポリマーの重量平均分子量は、1000~100000、好ましくは 1000~60000、さらに好

ましくは1000～30000である。また、このポリマーは市販品としても入手することが可能である。

式(2)で表される繰り返し単位と、式(5)で表される繰り返し単位からなるコポリマーでは、式(2)で表されるp-ビニルフェノール単位が主成分であり、該繰り返し単位がコポリマー中の全繰り返し単位数に基づいて、20%以上、好ましくは20%～80%含まれる。また該コポリマーは、例えば、市販されているp-ヒドロキシスチレンモノマーとメタクリル酸メチルをプロピレングリコールに溶解させた後、反応液中に窒素を30分間通気し、その反応液を70℃に保ちながら、重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル(AIBN)を添加し、窒素雰囲気下で48時間攪拌することにより得られる。反応物は蒸留水1リットル中に再沈することにより、粉体として回収できる。このポリマーの重量平均分子量は、1000～100000、好ましくは1000～60000、さらに好ましくは1000～30000である。また、このポリマーは市販品としても入手することが可能である。

式(2)で表される繰り返し単位と、式(6)で表される繰り返し単位からなるコポリマーでは、式(2)で表されるp-ビニルフェノール単位が主成分であり、該繰り返し単位がコポリマー中の全繰り返し単位数に基づいて、20%以上、好ましくは20%～80%含まれる。また該コポリマーは、例えば、市販されているp-ヒドロキシスチレンモノマーとメタクリル酸2-ヒドロキシエチルをプロピレングリコールに溶解させた後、反応液中に窒素を30分間通気し、その反応液を70℃に保ちながら、重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル(AIBN)を添加し、窒素雰囲気下で48時間攪拌することにより得られる。反応物は蒸留水1リットル中に再沈することにより、粉体として回収できる。このポリマーの重量平均分子量は、1000～100000、好ましくは1000～60000、さらに好ましくは1000～30000である。また、このポリマーは市販品としても入手することが可能である。

式(2)で表される繰り返し単位と、式(7)で表される繰り返し単位からなるコポリマーでは、式(2)で表されるp-ビニルフェノール単位が主成分であり、該繰り返し単位がコポリマー中の全繰り返し単位数に基づいて、20%以上、

好ましくは20%～80%含まれる。また該コポリマーは、例えば、市販されているp-ヒドロキシスチレンモノマーとメタクリル酸ブチルをプロピレングリコールに溶解させた後、反応液中に窒素を30分間通気し、その反応液を70℃に保ちながら、重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル(AIBN)を添加し、窒素雰囲気下で48時間攪拌することにより得られる。反応物は蒸留水1リットル中に再沈することにより、粉体として回収できる。このポリマーの重量平均分子量は、1000～100000、好ましくは1000～60000、さらに好ましくは1000～30000である。また、このポリマーは市販品としても入手することが可能である。

本発明のリソグラフィー用ギャップフィル材形成組成物に用いられるポリマーとしては、ポリp-ビニルフェノール、ポリp-ビニルフェノールの臭素化物、p-ビニルフェノールとスチレンとのコポリマー、p-ビニルフェノールとメタクリル酸メチルとのコポリマー、p-ビニルフェノールとメタクリル酸2-ヒドロキシエチルとのコポリマー、およびp-ビニルフェノールとアクリル酸ブチルとのコポリマーが好ましい。これらポリマーはいずれも、100～170℃のガラス転移温度を有する。

本発明のリソグラフィー用ギャップフィル材形成組成物は、少なくとも2個の架橋形成官能基を有する架橋剤を含有することができる。該架橋剤としては、メラミン類、置換尿素類、エポキシ基を含有するポリマー類等が挙げられる。好ましくは、メトキシメチル化グリコウリル、メトキシメチル化メラミン等の化合物であり、特に好ましくは、テトラメトキシメチルグリコウリルまたはヘキサメトキシメチロールメラミンである。架橋剤の添加量は、使用する塗布溶媒、使用する下地基板、要求される溶液粘度、要求される膜形状等により変動するが、全組成物100重量部に対して0.001～20重量部、好ましくは0.01～10重量部、さらに好ましくは0.1～5.0重量部である。

本発明のリソグラフィー用ギャップフィル材形成組成物は、架橋触媒を含有することができる。該架橋触媒としては、架橋反応の進行を制御できる化合物であって、熱により酸を発生する化合物、光により酸を発生する化合物等が挙げられる。好ましくは、p-トルエンスルホン酸、ピリジウムp-トルエンスルホン酸

等の化合物である。架橋触媒の添加量は、使用する塗布溶媒、使用する下地基板、要求される溶液粘度、要求される膜形状等により変動するが、架橋剤の添加量 100 重量部に対して 0.01～30 重量部、好ましくは 0.1～30 重量部、さらに好ましくは 0.5～20 重量部である。

本発明のリソグラフィ用ギャップフィル材形成組成物において、前記ポリマーを溶解させる溶媒としては、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブアセテート、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールプロピルエーテルアセテート、トルエン、キシレン、メチルエチルケトン、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、2-ヒドロキシプロピオン酸エチル、2-ヒドロキシ-2-メチルプロピオン酸エチル、エトキシ酢酸エチル、ヒドロキシ酢酸エチル、2-ヒドロキシ-3-メチルブタン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-メトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、3-エトキシプロピオン酸メチル、ピルビン酸メチル、ピルビン酸エチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、乳酸エチル、乳酸ブチル、シクロヘキサノン等を用いることができる。これらの有機溶媒は単独で、または2種以上の組合せで使用され得る。

本発明のリソグラフィ用ギャップフィル材形成組成物のポリマー溶液に用いられる溶媒は、前記ポリマーのガラス転移温度より高い沸点を有する溶媒（s）を少なくとも含有することが好ましい。特に溶媒（s）は、ポリマーのガラス転移温度より 10℃以上高い沸点を有することが好ましい。また、基板に本発明のギャップフィル材形成組成物を塗布した後に行う乾燥および焼成の温度を考慮すると、これら溶媒の沸点は 145～220℃の範囲にあることが好ましい。また、溶媒の蒸気圧が 20℃において 933 Pa（＝7 mmHg）以下であることが好ましい。

これらの条件を満たす溶媒（s）としては、プロピレングリコールモノメチル

エーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、乳酸ブチル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、シクロヘキサノン、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート等が挙げられ、なかんずく乳酸ブチル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、シクロヘキサノン、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、またはこれらの混合物が好ましい。

本発明のリソグラフィー用ギャップフィル材形成組成物はさらに、上記成分以外に、必要に応じてレオロジー調整剤、接着補助剤、界面活性剤等を含むことができる。

レオロジー調整剤は、リソグラフィー用ギャップフィル材形成組成物の流動性を向上させ、特に焼成工程において、ホール内部へのギャップフィル材形成組成物の充填性を高める目的で添加される。具体例としては、ジメチルフタレート、ジエチルフタレート、ジイソブチルフタレート、ジヘキシルフタレート、ブチルイソデシルフタレート等のフタル酸誘導体類、ジノルマルブチルアジペート、ジイソブチルアジペート、ジイソオクチルアジペート、オクチルデシルアジペート等のアジピン酸誘導体類、ジノルマルブチルマレート、ジエチルマレート、ジノニルマレート等のマレイン酸誘導体類、メチルオレート、ブチルオレート、テトラヒドロフルフリルオレート等のオレイン酸誘導体類、またはノルマルブチルスチアレート、グリセリルスチアレート等のステアリン酸誘導体類を挙げることができる。これらのレオロジー調整剤は、リソグラフィー用ギャップフィル材形成組成物 100 重量部に対して通常 30 重量部未満の割合で配合される。

接着補助剤は、基板またはレジストとリソグラフィー用ギャップフィル材形成組成物の密着性を向上させ、特に現像においてレジストが剥離しないようにする目的で添加される。具体例としては、トリメチルクロロシラン、ジメチルビニルクロロシラン、メチルジフェニルクロロシラン、クロロメチルジメチルクロロシラン等のクロロシラン類、トリメチルメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、メチルジメトキシシラン、ジメチルビニルエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン等のアルコキシシラン類、ヘキサメチルジシラザン、N, N' -ビス（トリメチルシラン）ウレア、ジメチルトリメ

チルシリルアミン、トリメチルシリルイミダゾール等のシラザン類、ビニルトリクロロシラン、 $\gamma$ -クロロプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン等のシラン類、ベンゾトリアゾール、ベンゾイミダゾール、インダゾール、イミダゾール、2-メルカプトベンズイミダゾール、2-メルカプトベンズチアゾール、2-メルカプトベンズオキサゾール、ウラゾールチオウラシル、メルカプトイミダゾール、メルカプトピリミジン等の複素環化合物類、1, 1-ジメチルウレア、1, 3-ジメチルウレア等の尿素類またはチオ尿素化合物類等を挙げることができる。これらの接着補助剤は、リソグラフィ用ギャップフィル材形成全組成物100重量部に対して通常5重量部未満、好ましくは2重量部未満の割合で配合される。

本発明のリソグラフィ用ギャップフィル材形成組成物には、ピンホール、ストレーション等の発生を防止し、表面むらに対する塗布性をさらに向上させるために界面活性剤を配合することができる。該界面活性剤としては、ノニオン系界面活性剤、例えば、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンセチルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル等のポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンオクチルフェノールエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェノールエーテル等のポリオキシエチレンアルキルアリルエーテル類、ポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロックコポリマー類、ソルビタンモノラウレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノオレエート、ソルビタントリオレエート、ソルビタントリステアレート等のソルビタン脂肪酸エステル類、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノパルミテート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ポリオキシエチレンソルビタントリオレエート、ポリオキシエチレンソルビタントリステアレート等のポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル类等；フッ素系界面活性剤、例えば、エフトップEF301、EF303、EF352（（株）トーケムプロダクツ製）、メガファックF171、F173、R-08、R-30（大日本インキ（株）製）、フロラードFC430、FC431（住友スリーエム（株）製）、アサヒガードAG710、サーフロンS-382、



SC101、SC102、SC103、SC104、SC105、SC106（旭硝子（株）製）等；オルガノシロキサンポリマーKP341（信越化学工業（株）製）等を上げることができる。これらの界面活性剤の配合量は、本発明の全組成物100重量部当たり通常0.2重量部以下、好ましくは0.1重量部以下である。これらの界面活性剤は単独で添加してもよいし、また2種以上の組合せで添加することもできる。

本発明におけるリソグラフィー用ギャップフィル材形成組成物の上層に塗布されるレジストとしてはネガ型、ポジ型いずれも使用でき、ノボラック樹脂または1,2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステルからなるポジ型レジスト、光酸発生剤と、酸により分解してアルカリ溶解速度を上昇させる基を有するバインダーからなる化学増幅型レジスト、アルカリ可溶性バインダーと、光酸発生剤と、酸により分解してレジストのアルカリ溶解速度を上昇させる低分子化合物からなる化学増幅型レジスト、光酸発生剤と、酸により分解してアルカリ溶解速度を上昇させる基を有するバインダーと、酸により分解してレジストのアルカリ溶解速度を上昇させる低分子化合物からなる化学増幅型レジスト等があり、例えば、APEX-E（シプレー社製）が挙げられる。

本発明のリソグラフィー用ギャップフィル材形成組成物を使用して形成したリソグラフィー用ギャップフィル材を有するポジ型フォトレジストの現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、n-プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジノルマルブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリン等の第四アンモニウム塩類、ピロール、ピペリジン等の環状アミン類等のアルカリ水溶液を使用することができる。さらに、該アルカリ水溶液にイソプロピルアルコール等のアルコール類、アニオン系等の界面活性剤等を適量添加して使用することもできる。これらの中で好ましい現像液は第四アンモニウム塩、さらに好ましくはテトラメチルアンモニウムヒドロキシドおよびコリンである。

本発明では、

(A) 工程：高さ／直径で示されるアスペクト比が1以上のホールを有する基板に前記ギャップフィル材形成組成物を塗布し、乾燥することにより該基板上に平坦化された充填層を形成する工程、

(B) 工程：レジストを塗布し乾燥する工程、および

(C) 工程：露光、現像、およびエッチングする工程

よりなる方法により、基板上に画像を転写し集積回路素子を形成して半導体装置を製造することができる。そして、前記(A)工程のギャップフィル材形成組成物による充填層を形成する前または後に、反射防止膜を形成することができる。

より具体的に本発明の半導体装置の製造方法について説明すると、まず、精密集積回路素子の製造に使用される基板（例えばシリコン／二酸化シリコン被覆、シリコンナイトライド被膜、ガラス基板、ITO基板等の透明基板）上にスピナー、コーター等の適当な塗布方法によりリソグラフィ用ギャップフィル材形成組成物を塗布し、その後焼成・硬化してギャップフィル材を得る。ここで、ギャップフィル材の膜厚としては0.01～3.0 $\mu$ m、焼成する条件としては60～250℃で0.3～120分が好ましい。その後、反射防止膜を被覆し、焼成して硬化させ反射防止膜を形成する。そして、フォトリジストを塗布し、所定のマスクを通して露光し、現像、リンス、乾燥することにより半導体装置を製造することができる。必要に応じて温度が相違する二段階の焼成、並びに露光後加熱（PEB：Post Exposure Bake）を行うこともできる。

また、半導体装置を製造する他の方法としては、精密集積回路素子の製造に使用される基板（例えばシリコン／二酸化シリコン被覆、シリコンナイトライド被膜、ガラス基板、ITO基板等の透明基板）上に、無機物からなる反射防止膜を例えばCVD法で形成し、その上にスピナー、コーター等の適当な塗布方法によりリソグラフィ用ギャップフィル材形成組成物を塗布し、その後焼成・硬化してリソグラフィ用ギャップフィル材を得る。ここで、ギャップフィル材の膜厚としては0.01～3.0 $\mu$ m、焼成する条件としては60～250℃で0.3～120分が好ましい。その後、フォトリジストを塗布し、所定のマスクを通して露光し、現像、リンス、乾燥することにより良好な半導体装置を製造すること

ができる。必要に応じて温度が相違する二段階の焼成、並びに露光後加熱を行うこともできる。

本発明のギャップフィル材形成組成物を使用することにより、ホールを有する基板を良好に平坦化することができる。さらに、本発明のギャップフィル材形成組成物に用いられるポリマー中には、反射防止膜形成組成物に用いられるポリマー中に存在するような吸光性を有する芳香族基の導入されていないため、大きなドライエッチング速度を実現することができる。これにより上層に被覆されるフォトリソレジスト、および場合によっては反射防止膜に比べて、大きなドライエッチング性を有し、レジストの膜厚を薄膜化することができ、基板に精密な画像を転写することができる。

なお、本発明のリソグラフィー用ギャップフィル材形成組成物をより平坦化性の優れたものにする方法としては、用いるポリマーのガラス転移温度 ( $T_g$ ) を少し低くして、焼成時に流動性を持たせ、完全に固まった後ではレジスト溶媒に対し不溶となるようにすることが挙げられ、このためには、ポリマーの架橋点を少し減らすことが考えられる。このような平坦化の機能を達成するには、ポリマーの重合度、組成物中での架橋点を有するポリマーの濃度、全固形分中で架橋点を有するポリマーの割合、添加成分の選択等、種々の方法が考えられる。

以下に、実施例により本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

#### 合成例 1

プロピレングリコール中に 10 重量%の固形分濃度で p-ビニルフェノールモノマーが溶解した溶液 (LANCASTER 社製) 300 g に、スチレンモノマー (東京化成 (株) 製) 11 g を溶解させた後、該溶液中に窒素を 30 分間通気した。反応液を 70℃ に保ちながら重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル (AIBN、純正化学 (株) 製) 0.7 g を添加し、窒素雰囲気下で攪拌した。反応物を蒸留水 1 リットル中に再沈して得られた沈降物を濾過し、乾燥することによりポリマーを粉体として得た。得られたポリマーの GPC 分析を行ったところ

ろ、標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量は3000であった(収率60%)。

得られたポリマーの構造はp-ビニルフェノールとスチレンとがモル比で70:30の割合で共重合したものであった。

また、得られたポリマー1gをプロピレングリコールモノメチルエーテル3gに溶解させ、25重量%の溶液を調製した。E型回転粘度計により測定した25℃での該溶液の粘度は、15mPa sであった。

[粘度(mPa s)の対数変化] / [固形分濃度(重量%)の変化] で示される係数Hは、溶液の温度25℃、固形分濃度8.3~25重量%の測定条件で、0.041であった。

## 合成例2

プロピレングリコール中に10重量%の固形分濃度でp-ビニルフェノールモノマーが溶解した溶液(LANCASTER社製)100gにメチルメタクリレート(純正化学(株)製)8.5gを溶解させた後、該溶液中に窒素を30分間通気した。反応液を70℃に保ちながら重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル(AIBN、純正化学(株)製)0.7gを添加し、窒素雰囲気下で撹拌した。反応物を蒸留水1リットル中に再沈して得られた沈降物を濾過し、乾燥することによりポリマーを粉体として得た。得られたポリマーのGPC分析を行ったところ、標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量は5300であった。

得られたポリマーの構造はp-ビニルフェノールとメチルメタクリレートとがモル比で49:51の割合で共重合したものであった。このポリマーのガラス転移温度は135℃であった。

また、得られたポリマー1gをプロピレングリコールモノメチルエーテル3gに溶解させ、25重量%の溶液を調製した。E型回転粘度計により測定した25℃での該溶液の粘度は、20mPa sであった。

[粘度(mPa s)の対数変化] / [固形分濃度(重量%)の変化] で示される係数Hは、溶液の温度25℃、固形分濃度8.3~25重量%の測定条件で、0.046であった。

### 合成例 3

アクリル酸（純正化学（株）製）20 gをプロピレングリコールモノメチルエーテル100 gに溶解させた後、該溶液中に窒素を30分間通気した。その反応液を60℃に保ちながら重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル（AIBN、純正化学（株）製）0.2 gおよび連鎖移動剤として1-ドデカンチオール（関東化学（株）製）0.04 gを添加し、窒素雰囲気下で攪拌した。24時間攪拌後、重合停止剤として4-メトキシフェノール（東京化成（株）製）0.03 gを添加した。反応物を蒸留水1リットル中に再沈して得られた沈降物を濾過し、乾燥することによりポリマーを粉体として得た。得られたポリマーのGPC分析を行ったところ、標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量は19000であった。

得られたポリマーはポリアクリル酸であった。

また、得られたポリアクリル酸1 gをプロピレングリコールモノメチルエーテル3 gに溶解させ、25重量%の溶液を調製した。E型回転粘度計により測定した25℃での該溶液の粘度は、98 mPa・sであった。

〔粘度（mPa・s）の対数変化〕／〔固形分濃度（重量%）の変化〕で示される係数Hは、溶液の温度25℃、固形分濃度8.3～25重量%の測定条件で、0.069であった。

### 合成例 4

ヒドロキシプロピルメタクリレート（純正化学（株）製）30 gをプロピレングリコールモノメチルエーテル120 gに溶解させた後、該溶液中に窒素を30分間通気した。反応液を70℃に保ちながら重合開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル（AIBN、純正化学（株）製）0.03 gを添加し、窒素雰囲気下で攪拌した。24時間攪拌後、重合停止剤として4-メトキシフェノール（東京化成（株）製）0.04 gを添加した。溶液中の固形分は23%であった。該溶液を、蒸留水中に再沈することにより沈降物を得た。その後、沈降物を濾過し、乾燥することによりポリマーを粉体として得た。得られたポリマーのGPC分析を行ったところ、標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量は130000であ

った。

得られたポリマーはポリヒドロキシプロピルメタクリレートであった。

また、得られたポリヒドロキシプロピルメタクリレート 1 g をプロピレングリコールモノメチルエーテル 3 g に溶解させ、25 重量%の溶液を調製した。E 型回転粘度計により測定した 25℃での該溶液の粘度は、225 mPa s であった。

[粘度 (mPa s) の対数変化] / [固形分濃度 (重量%) の変化] で示される係数 H は、溶液の温度 25℃、固形分濃度 8.3 ~ 25 重量%の測定条件で、0.079 であった。

### 実施例 1

合成例 1 で得た p-ビニルフェノールとスチレンのコポリマー 20 g に、テトラメトキシメチルグリコールウリル 3.0 g とパラトルエンスルホン酸 0.02 g を混合し、プロピレングリコールモノメチルエーテル 173 g およびプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 75 g からなる溶媒に溶解させて 8.5% 溶液とした後、孔径 0.05  $\mu$ m のポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過し、リソグラフィー用ギャップフィル材形成組成物を調製した。

### 実施例 2

合成例 1 で得た p-ビニルフェノールとスチレンのコポリマー 20 g に、ヘキサメトキシメチロールメラミン 4.0 g とパラトルエンスルホン酸 0.04 g を混合し、プロピレングリコールモノメチルエーテル 190 g およびプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 83 g からなる溶媒に溶解させて 8.1% 溶液とした後、孔径 0.05  $\mu$ m のポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過し、リソグラフィー用ギャップフィル材形成組成物を調製した。

### 実施例 3

式 (3) で表される繰り返し単位からなる市販のポリ p-ビニルフェノールの臭化物 (丸善石油化学 (株) 製、マルカリンカー MB) 40 g に、テトラメトキシメチルグリコールウリル 4.0 g とパラトルエンスルホン酸 0.02 g を混合

し、プロピレングリコールモノメチルエーテル 229 g およびプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 100 g からなる溶媒に溶解させて 11.8 重量%の溶液とした後、孔径 0.05  $\mu\text{m}$  のポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過し、リソグラフィー用ギャップフィル材形成組成物を調製した。得られた組成物の GPC 分析を行ったところ、標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量は 6000 であった。

また、マルカリンカー MB 1 g を、プロピレングリコールモノメチルエーテル 3 g に溶解させ 25 重量%溶液を調製した。E 型回転粘度計により測定した 25  $^{\circ}\text{C}$  での該溶液の粘度は、7.6 mPa s であった。

[粘度 (mPa s) の対数変化] / [固形分濃度 (重量%) の変化] で示される係数 H は、溶液の温度 25  $^{\circ}\text{C}$ 、固形分濃度 8.3 ~ 25 重量%の測定条件で、0.029 であった。

#### 実施例 4

式 (3) で表される繰り返し単位からなる市販のポリパラビニルフェノールの臭化物 (丸善石油化学 (株) 製、マルカリンカー MB) 40 g に、ヘキサメトキシメチロールメラミン 4.0 g とパラトルエンスルホン酸 0.02 g を混合し、プロピレングリコールモノメチルエーテル 234 g およびプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 102 g からなる溶媒に溶解させて 11.8% 溶液とした後、孔径 0.05  $\mu\text{m}$  のポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過し、リソグラフィー用ギャップフィル材形成組成物を調製した。得られた組成物の GPC 分析を行ったところ、標準ポリスチレン換算にて重量平均分子量は 6000 であった。

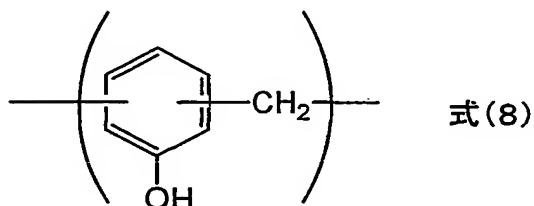
#### 実施例 5

合成例 2 で得た p-ビニルフェノールとメチルメタクリレートのコポリマー 20 g に、テトラメトキシメチルグリコールウリル 4.0 g とパラトルエンスルホン酸 0.08 g を混合し、プロピレングリコールモノメチルエーテル 186.0 g およびプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 75 g からなる溶

媒に溶解させて 8.5 重量%の溶液とした後、孔径 0.05  $\mu\text{m}$  のポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過し、リソグラフィー用ギャップフィル材形成組成物を調製した。

### 実施例 6

次式 (8) で表される繰り返し単位からなるノボラック型フェノール樹脂 (群栄化学工業 (株) 製、レジトップ PSM-4326) 40 g に、テトラメトキシメチルグリコールウリル 14.1 g とパラトルエンスルホン酸 1.4 g を混合し、プロピレングリコールモノメチルエーテル 371 g およびプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 159 g からなる溶媒に溶解させて 9.5 重量% 溶液とした後、孔径 0.05  $\mu\text{m}$  のポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過し、リソグラフィー用ギャップフィル材形成組成物を調製した。



また、レジトップ PSM-4326 の 1 g を、プロピレングリコールモノメチルエーテル 3 g に溶解させて 25 重量%の溶液を調製した。E 型回転粘度計により測定した 25℃での該溶液の粘度は、31.9 mPa s であった。

〔粘度 (mPa s) の対数変化〕 / 〔固形分濃度 (重量%) の変化〕 で示される係数 H は、溶液の温度 25℃、固形分濃度 8.3 ~ 25 重量%の測定条件で、0.053 であった。

### 実施例 7

合成例 2 で得た p-ビニルフェノールとメチルメタクリレートのコポリマー 20 g に、テトラメトキシメチルグリコールウリル 4.0 g とパラトルエンスルホン酸 0.08 g を混合し、プロピレングリコールモノメチルエーテル (沸点: 121℃) 38.5 g およびプロピレングリコールモノブチルエーテル (沸点: 170.1℃) 38.5 g からなる溶媒に溶解させて 8.5 重量%の溶液とした後、



孔径0.05  $\mu\text{m}$ のポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過し、リソグラフィ用ギャップフィル材形成組成物を調製した。

#### 実施例 8

合成例2で得たp-ビニルフェノールとメチルメタクリレートのコポリマー20 gに、テトラメトキシメチルグリコールウリル4.0 gとパラトルエンスルホン酸0.08 gを混合し、プロピレングリコールモノメチルエーテル38.5 gおよび乳酸ブチル（沸点：187℃）38.5 gからなる溶媒に溶解させて8.5重量%の溶液とした後、孔径0.05  $\mu\text{m}$ のポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過し、リソグラフィ用ギャップフィル材形成組成物を調製した。

#### 実施例 9

合成例2で得たp-ビニルフェノールとメチルメタクリレートのコポリマー20 gに、テトラメトキシメチルグリコールウリル4.0 gとパラトルエンスルホン酸0.08 gを混合し、プロピレングリコールモノメチルエーテル38.5 gおよびジエチレングリコールモノメチルエーテル（沸点：194.2℃）38.5 gからなる溶媒に溶解させて8.5重量%の溶液とした後、孔径0.05  $\mu\text{m}$ のポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過し、リソグラフィ用ギャップフィル材形成組成物を調製した。

#### 実施例 10

合成例2で得たp-ビニルフェノールとメチルメタクリレートのコポリマー20 gに、テトラメトキシメチルグリコールウリル4.0 gとパラトルエンスルホン酸0.08 gを混合し、プロピレングリコールモノメチルエーテル38.5 gおよびシクロヘキサノン（沸点：155.7℃）38.5 gからなる溶媒に溶解させて8.5重量%の溶液とした後、孔径0.05  $\mu\text{m}$ のポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過し、リソグラフィ用ギャップフィル材形成組成物を調製した。

### 実施例 1 1

合成例 2 で得た p-ビニルフェノールとメチルメタクリレートのコポリマー 20 g に、テトラメトキシメチルグリコールウリル 4.0 g とパラトルエンスルホン酸 0.08 g を混合し、プロピレングリコールモノメチルエーテル 38.5 g およびプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート（沸点：146℃）38.5 g からなる溶媒に溶解させて 8.5 重量%の溶液とした後、孔径 0.05  $\mu\text{m}$  のポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過し、リソグラフィー用ギャップフィル材形成組成物を調製した。

### 比較例 1

市販のポリエチレングリコール（純正化学（株）製、ポリエチレングリコール 2000）40 g に、テトラメトキシメチルグリコールウリル 14.2 g とパラトルエンスルホン酸 1.42 g を混合し、プロピレングリコールモノメチルエーテル 457 g およびプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 229 g からなる溶媒に溶解させて 6.8 % 溶液とした後、孔径 0.05  $\mu\text{m}$  のポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過し、リソグラフィー用ギャップフィル材形成組成物を調製した。

### 比較例 2

合成例 3 で得たポリアクリル酸 40 g に、テトラメトキシメチルグリコールウリル 14.1 g とパラトルエンスルホン酸 1.4 g を混合し、プロピレングリコールモノメチルエーテル 371 g およびプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 159 g からなる溶媒に溶解させて 9.5 重量%の溶液とした後、孔径 0.05  $\mu\text{m}$  のポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過し、リソグラフィー用ギャップフィル材形成組成物を調製した。

### 比較例 3

合成例 4 で得たポリヒドロキシプロピルメタクリレート 40 g に、テトラメトキシメチルグリコールウリル 14.1 g とパラトルエンスルホン酸 1.4 g を混

合し、プロピレングリコールモノメチルエーテル 371 g およびプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート 159 g からなる溶媒に溶解させて 9.5 重量%の溶液とした後、孔径 0.05  $\mu\text{m}$  のポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過し、リソグラフィ用ギャップフィル材形成組成物を調製した。

#### 比較例 4

合成例 2 で得た p-ビニルフェノールとメチルメタクリレートのコポリマー 20 g に、テトラメトキシメチルグリコールウリル 4.0 g とパラトルエンスルホン酸 0.08 g を混合し、プロピレングリコールモノメチルエーテル 38.5 g およびテトラヒドロフラン（沸点：65℃） 38.5 g からなる溶媒に溶解させて 8.5 重量%の溶液とした後、孔径 0.05  $\mu\text{m}$  のポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過し、リソグラフィ用ギャップフィル材形成組成物を調製した。

#### 比較例 5

合成例 2 で得た p-ビニルフェノールとメチルメタクリレートのコポリマー 20 g に、テトラメトキシメチルグリコールウリル 4.0 g とパラトルエンスルホン酸 0.08 g を混合し、プロピレングリコールモノメチルエーテル 38.5 g およびエチレングリコールジメチルエーテル（沸点：82.5℃） 38.5 g からなる溶媒に溶解させて 8.5 重量%の溶液とした後、孔径 0.05  $\mu\text{m}$  のポリエチレン製マイクロフィルターを用いて濾過し、リソグラフィ用ギャップフィル材形成組成物を調製した。

#### 試験例 1

実施例 1～11 および比較例 1～5 で得たリソグラフィ用ギャップフィル材形成組成物をスピナーによりシリコンウエハー上に塗布し、ホットプレート上で 205℃で 1 分間加熱して、リソグラフィ用ギャップフィル材（膜厚 0.22  $\mu\text{m}$ ）を形成した。該リソグラフィ用ギャップフィル材を、レジストに使用する溶剤、例えば乳酸エチル、並びにプロピレングリコールモノメチルエーテルに

浸漬し、それらの溶剤に不溶であることを確認した。

### 試験例 2

実施例 1 ～ 11 および比較例 1 ～ 5 で得たリソグラフィ用ギャップフィル材形成組成物をスピナーによりシリコンウエハー上に塗布し、ホットプレート上で 205℃ で 1 分間加熱し、リソグラフィ用ギャップフィル材（膜厚 0.22 μm）を形成した。このリソグラフィ用ギャップフィル材の上層に、市販のレジスト溶液（シプレー社製、APEX-E）をスピナーにより塗布し、ホットプレート上で 90℃ で 1 分間加熱し、レジストを露光後、露光後加熱を 90℃ 1.5 分間行った。レジストを現像した後、リソグラフィ用ギャップフィル材の膜厚を測定し、実施例 1 ～ 4 および比較例 1 で得たリソグラフィ用ギャップフィル材とレジスト層とのインターミキシングが起こらないことを確認した。

### 試験例 3

実施例 1 ～ 4 および比較例 1 で得たリソグラフィ用ギャップフィル材形成組成物をスピナーによりホール（直径 0.25 μm、深さ 0.9 μm）を有するシリコンウエハー基板上に塗布し、ホットプレート上で 205℃ で 1 分間加熱して、リソグラフィ用ギャップフィル材（膜厚約 0.24 μm）を形成した。

次に、走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて、得られた基板の断面形状を観察することにより平坦化率を評価した。平坦化率は次式に従って求めた。基板上のホールを、完全に平坦化できたときの平坦化率は 100% である。

$$\text{平坦化率} = [1 - a/b] \times 100$$

a : ホール中心部でのリソグラフィ用ギャップフィル材の凹み深さ

b : ホールの深さ

使用した基板は図 1 に図示するような Iso と Dense のパターンのホールを有するシリコンウエハー基板である。Iso パターンは、ホール中心から隣のホール中心までの間隔が当該ホールの直径の 3 倍であるパターンである。また、Dense パタ

ーンは、ホール中心から隣のホール中心までの間隔が当該ホールの直径の1倍であるパターンである。ホールの深さは $0.9\mu\text{m}$ であり、ホールの直径は $0.25\mu\text{m}$ であった。

また同時に、基板の各部分においてリソグラフィー用ギャップフィル材形成組成物によって形成された膜厚を測定した。

結果を表1に示す。

表1

	膜厚(単位:nm)			平坦化率(単位:%)		
	Iso	Dense	Bias	Iso	Dense	Bias
実施例1	190	80	110	98	93	5
実施例2	200	100	100	96	91	5
実施例3	180	90	90	98	94	4
実施例4	180	100	80	89	81	8
比較例1	200	80	120	84	53	31

実施例1～4のリソグラフィー用ギャップフィル材形成組成物から得られた膜の平坦化率は比較例1のものと比較して大きく、特に条件の厳しいDenseパターンでの平坦化性に優れていた。また、実施例1～4のリソグラフィー用ギャップフィル材形成組成物は、Iso部とDense部における膜厚の差が小さかった。これは、ホール基板上の単位面積当たりのホールの数（ホール密度）が、Iso部に比べ大きいDense部においても、多数のホールにギャップフィル材形成組成物がスムーズに流れ込んだことを表し、その結果、Iso部とDense部の膜厚差が小さく、かつ平坦化率が大きくなったものと考えられる。

#### 試験例4

実施例1～3、5および6並びに比較例2および3で得られたリソグラフィー

用ギャップフィル材形成組成物について、試験例3と同様にして、リソグラフィー用ギャップフィル材形成組成物を塗布した基板の平坦化率を評価した。基板についてはホール（直径0.25  $\mu\text{m}$ 、深さ0.9  $\mu\text{m}$ ）を有するシリコンウエハー基板を用い、ギャップフィル材の膜厚は約0.23  $\mu\text{m}$ であった。

また同時に、各リソグラフィー用ギャップフィル材形成組成物について、その粘度（ $\text{mPa}\cdot\text{s}$ ）および溶液の温度25℃、固形分濃度8.3～25重量%の測定条件での〔粘度（ $\text{mPa}\cdot\text{s}$ ）の対数変化〕／〔固形分濃度（重量%）の変化〕で示される係数Hを求めた。その様子を図2に図示する。

結果を表2に示す。

表2

	係数H	ポリマー溶液粘度 (単位: $\text{mPa}\cdot\text{s}$ )	平坦化率(単位:%)		
			Iso	Dense	Bias
実施例1	0.041	15	98	93	5
実施例2	0.041	15	96	91	5
実施例3	0.029	8	98	94	4
実施例5	0.046	21	98	97	1
実施例6	0.053	32	89	84	5
比較例2	0.069	98	88	72	15
比較例3	0.079	225	82	51	31

実施例1～3、5および6のリソグラフィー用ギャップフィル材形成組成物から得られた膜の平坦化率は比較例2～3に比較して大きく、特にDenseパターンでの平坦化性に優れていた。これは、ギャップフィル材形成組成物の低粘度化に従い、スピンおよび焼成工程での溶液の流動性が大きくなることに起因していると考えられる。

試験例 5

実施例 7～11 および比較例 4 および 5 で得られたリソグラフィー用ギャップフィル材形成組成物について、試験例 3 と同様にして、リソグラフィー用ギャップフィル材形成組成物を塗布した基板の平坦化率を評価した。基板についてはホール（直径 0.35  $\mu\text{m}$ 、深さ 1.0  $\mu\text{m}$ ）を有するシリコンウエハー基板を用い、ギャップフィル材の膜厚は約 0.22  $\mu\text{m}$  であった。

表3

	平坦化率(単位: %)		
	Iso	Dense	Bias
実施例7	97	94	3
実施例8	96	91	5
実施例9	97	95	2
実施例10	91	73	18
実施例11	90	60	30
比較例4	87	32	55
比較例5	89	45	44

実施例 7～11 のギャップフィル材形成組成物から得られた膜の平坦化率は、比較例 4～5 の膜の平坦化率に比較して高く特に条件の厳しい Dense パターンでの平坦化性に優れていた。また、比較例 4～5 の場合ではギャップフィル材が基板の段差に沿って付着しているのに対し（コンフォーマルタイプ）、実施例 7～11 の場合ではホール近傍からホールへ流れ込んでいるため、実施例 10～14 で被覆された基板表面は平坦になっている。実施例 7～11 の場合では、基板上の単位面積当たりのホールの数が、Iso 部に比べて多い Dense 部においても、ギ

ギャップフィル材形成組成物が、多数のホールへより大きな流動性を持って流れ込むため、平坦化率の差が小さくなったものと考えられる。比較例 4～5 のギャップフィル材形成組成物に比べて、実施例 7～11 のものが高い平坦化率を有している理由は、ポリマーのガラス転移温度より高い沸点を有する溶媒を含んでいること、または溶媒の沸点が 145～220℃であるためである。

#### 産業上の利用可能性

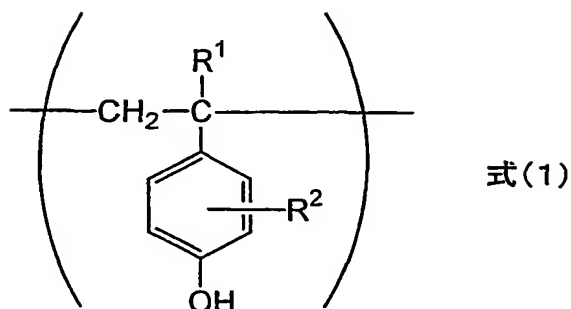
本発明のギャップフィル材形成組成物は、ホールを有する基板の凹凸を埋めて平坦化し、その上に塗布されるフォトレジスト等の塗布膜の膜厚の均一性を向上するために役立つ。そしてフォトレジスト層と比較して大きなドライエッチング速度を有し、さらにフォトレジスト層とのインターミキシングが起こらず、加熱乾燥時にフォトレジスト中への拡散物がなく、高解像力およびフォトレジスト膜厚依存性に優れたリソグラフィー用ギャップフィル材を得ることができ、かつ優れたレジストパターン形成法を提供できる。



## 請 求 の 範 囲

1. 高さ／直径で示されるアスペクト比が1以上のホールを有する基板にレジストを被覆しリソグラフィプロセスを利用して基板上に画像を転写する方法による半導体装置の製造において使用され、レジストを被覆する前の該基板に被覆して基板表面を平坦にするギャップフィル材形成組成物であって、ポリマーと溶媒とからなるポリマー溶液を含有することを特徴とするギャップフィル材形成組成物。
2. 前記ポリマー溶液は、[粘度 (mPa s) の対数変化] / [固形分濃度 (重量%) の変化] で示される係数Hが0.06以下であり、かつ固形分濃度25重量%で測定した粘度が1～80 mPa sであることを特徴とする、請求項1記載のギャップフィル材形成組成物。
3. 前記ポリマー溶液は固形分を0.1～30重量%含有することを特徴とする、請求項1または2に記載のギャップフィル材形成組成物。
4. 前記溶媒は、前記ポリマーのガラス転移温度より高い沸点を有する溶媒(s)を全溶媒に基づいて20重量%以上含有することを特徴とする、請求項1ないし3のうちのいずれか1項に記載のギャップフィル材形成組成物。
5. 前記溶媒(s)の沸点は前記ポリマーのガラス転移温度より10℃以上高いことを特徴とする、請求項4記載のギャップフィル材形成組成物。
6. 前記溶媒(s)の沸点は145～220℃であることを特徴とする、請求項1ないし5のうちのいずれか1項に記載のギャップフィル材形成組成物。
7. 前記溶媒(s)は、乳酸ブチル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、シクロヘキサノン、ジエチレングリコールモノメチルエーテルまたはこれらの混合物であることを特徴とする、請求項1ないし6のうちのいずれか1項に記載のギャップフィル材形成組成物。
8. 前記ポリマーの重量平均分子量は500～30000であることを特徴とする、請求項1ないし7のうちのいずれか1項に記載のギャップフィル材形成組成物。

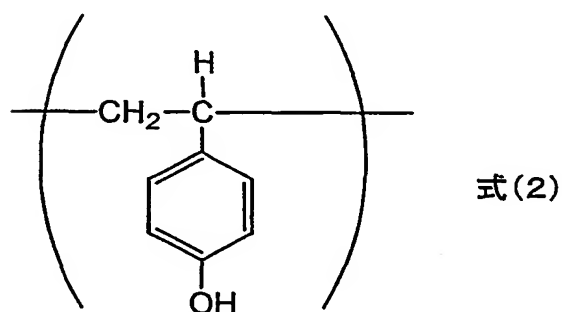
9. 前記ポリマーは、次式（1）：



〔式中、 $R^1$ および $R^2$ はそれぞれ独立して、水素原子、メチル基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子またはシアノ基を表す。〕で表される繰り返し単位を少なくとも含むことを特徴とする、請求項1ないし8のうちのいずれか1項に記載のギャップフィル材形成組成物。

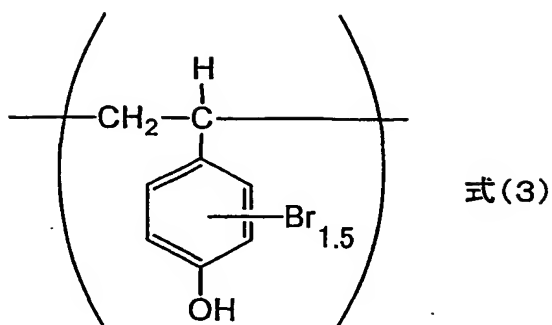
10. 前記ポリマーは、式（1）で表される繰り返し単位からなるホモポリマー、または式（1）で表される繰り返し単位と、側鎖に芳香族部分またはカルボン酸エステル部分を含むビニル基である繰り返し単位とからなるコポリマーであることを特徴とする、請求項9記載のギャップフィル材形成組成物。

11. 前記ポリマーは、次式（2）：



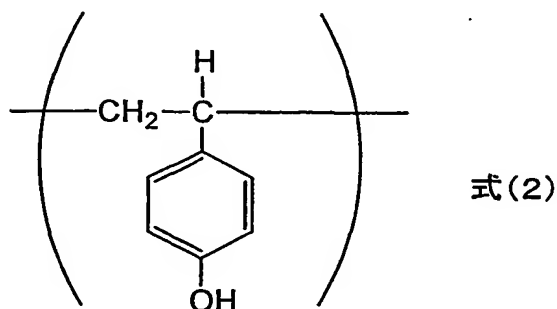
で表される繰り返し単位からなるポリp-ビニルフェノールであることを特徴とする、請求項10記載のギャップフィル材形成組成物。

12. 前記ポリマーは、次式（3）：

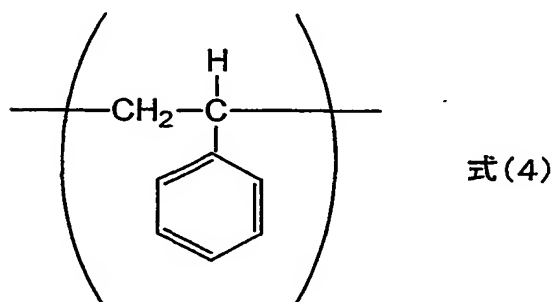


で表される繰り返し単位からなるポリ p-ビニルフェノールの臭素化物であることを特徴とする、請求項 10 記載のギャップフィル材形成組成物。

13. 前記ポリマーは、次式 (2) :

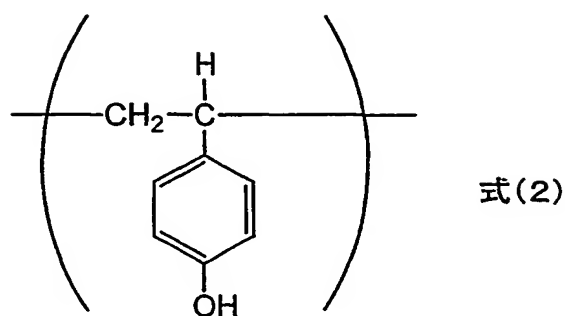


で表される繰り返し単位と、次式 (4) :

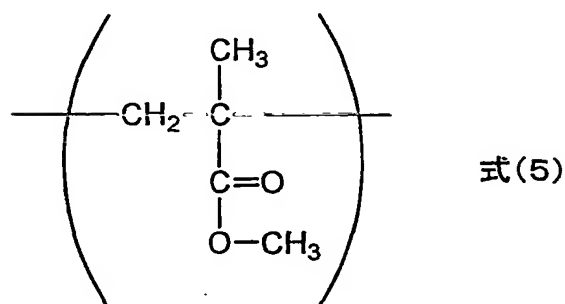


で表される繰り返し単位とからなり、式 (2) で表される繰り返し単位がポリマー中の全繰り返し単位数に基づいて 20% 以上含まれる p-ビニルフェノールとスチレンとのコポリマーであることを特徴とする、請求項 10 記載のギャップフィル材形成組成物。

14. 前記ポリマーは、次式 (2) :

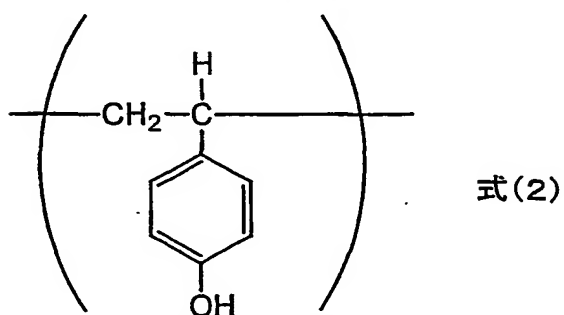


で表される繰り返し単位と、次式 (5) :

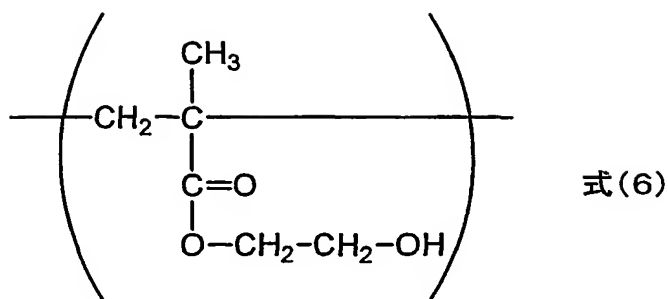


で表される繰り返し単位からなり、式 (2) で表される繰り返し単位がポリマー中の全繰り返し単位数に基づいて 20% 以上含まれる p-ビニルフェノールとメタクリル酸メチルのコポリマーであることを特徴とする、請求項 10 記載のギャップフィル材形成組成物。

15. 前記ポリマーは、次式 (2) :

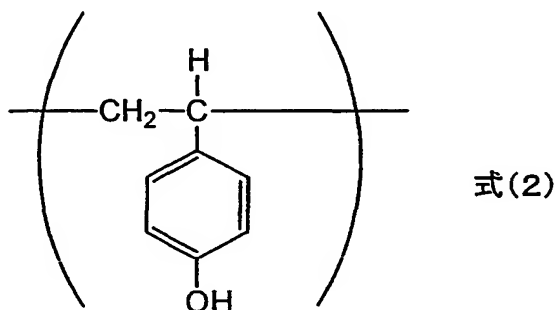


で表される繰り返し単位と、次式 (6) :

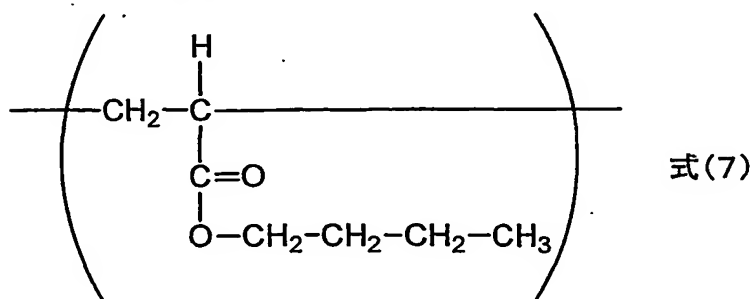


で表される繰り返し単位からなり、式(2)で表される繰り返し単位がポリマー中の全繰り返し単位数に基づいて20%以上含まれるp-ビニルフェノールとメタクリル酸2-ヒドロキシエチルのコポリマーであることを特徴とする、請求項10記載のギャップフィル材形成組成物。

16. 前記ポリマーは、次式(2)：



で表される繰り返し単位と、次式(7)：



で表される繰り返し単位からなり、式(2)で表される繰り返し単位がポリマー中の全繰り返し単位数に基づいて20%以上含まれるp-ビニルフェノールとアクリル酸ブチルのコポリマーであることを特徴とする、請求項10記載のギャップフィル材形成組成物。

17. 前記ギャップフィル材形成組成物はさらに少なくとも2個の架橋形成官能基を有する架橋剤を含有することを特徴とする、請求項1ないし16のうちの

いずれか1項に記載のギャップフィル材形成組成物。

18. 半導体装置製造のリソグラフィプロセスにおいて、前記ギャップフィル材形成組成物を基板上に塗布し、そして焼成することからなることを特徴とする、請求項1ないし17のうちのいずれか1項に記載のギャップフィル材形成組成物の使用方法。

19. (A) 工程：高さ／直径で示されるアスペクト比が1以上のホールを有する基板に、ポリマーと溶媒とからなるポリマー溶液を含有するギャップフィル材形成組成物を塗布し、乾燥することにより該基板上に平坦化された充填層を形成する工程、

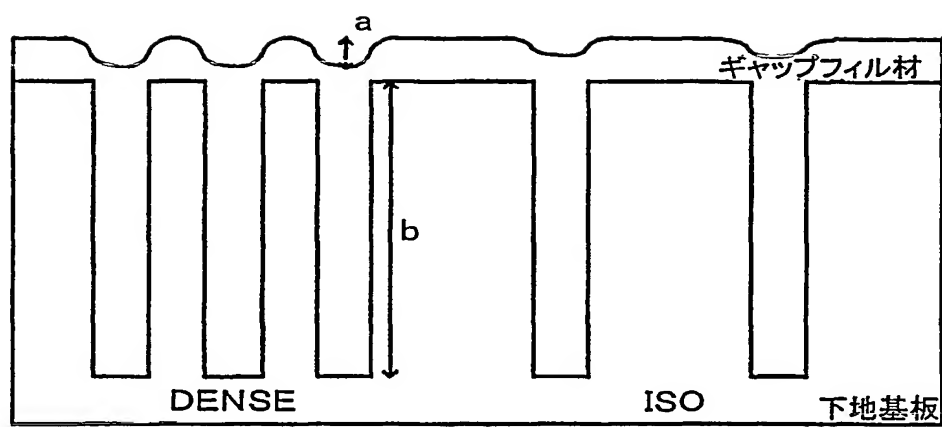
(B) 工程：レジストを塗布し乾燥する工程、および

(C) 工程：露光、現像、およびエッチングする工程

からなることを特徴とする、基板上に画像を転写し集積回路素子を形成する半導体装置の製造方法。

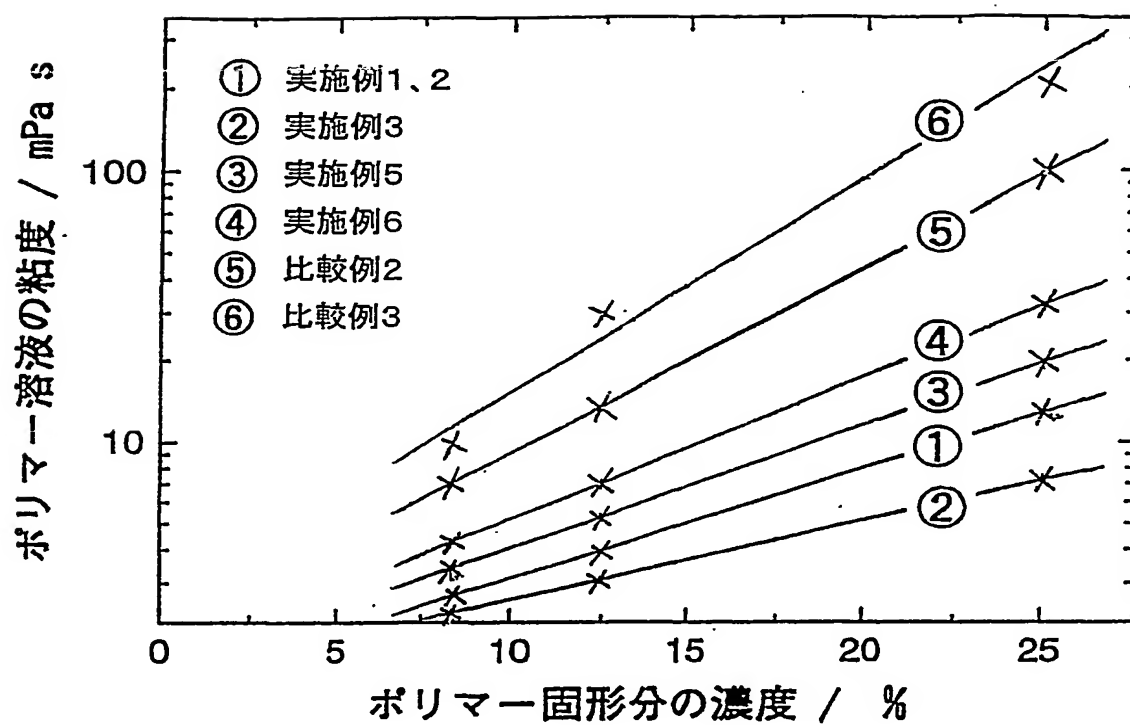
20. (A) 工程で使用するギャップフィル材形成組成物は請求項1ないし17のうちのいずれか1項に記載のものであることを特徴とする、請求項19記載の半導体装置の製造方法。

21. さらに、(A) 工程においてギャップフィル材形成組成物により充填層を形成する前または後に、反射防止膜を形成する(A') 工程を含むことを特徴とする、請求項19記載の半導体装置の製造方法。



$$\text{平坦化率}(\%) = 1 - (a/b) \times 100$$

第1図



第2図



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/06045

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> G03F7/11, C08L25/18, C08L33/04, H01L21/027

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> G03F7/11, C08L25/18, C08L33/04, H01L21/027

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 5-107767 A (Tosoh Corporation), 30 April, 1993 (30.04.93), Claims; Par. Nos. [0023] to [0027] (Family: none)	1-11, 17-21 12-16
X Y	JP 61-70720 A (Hitachi, Ltd.), 11 April, 1986 (11.04.86), Claims; page 3, lower right column, lines 12 to 13; page 4, upper right column, line 3 (Family: none)	1-11, 17-21 12-16
X Y	JP 6-267810 A (Sharp Corporation), 22 September, 1994 (22.09.94) (Family: none)	1, 9-11 2-8, 12-21
A	JP 11-67767 A (Sony Corporation), 09 March, 1999 (09.03.99) (Family: none)	1-21
A	JP 60-50939 A (Toshiba Corporation), 22 March, 1985 (22.03.85) (Family: none)	1-21

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 "E" earlier document but published on or after the international filing date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
01 October, 2001 (01.10.01)Date of mailing of the international search report  
09 October, 2001 (09.10.01)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> G03F7/11、C08L25/18、C08L33/04、H01L21/027

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> G03F7/11、C08L25/18、C08L33/04、H01L21/027

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	J P 5-107767 A (東ソー株式会社)、30. 4月. 1 993 (30. 04. 93)、【特許請求の範囲】【0023】- 【0027】、(ファミリーなし)	1-11, 17-21 12-16
X Y	J P 61-70720 A (株式会社日立製作所)、11. 4 月、1986 (11. 04. 86)、特許請求の範囲、第3頁右下 欄第12-13行、第4頁右上欄第3行、(ファミリーなし)	1-11, 17-21 12-16

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に関する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

01. 10. 01

国際調査報告の発送日

09.10.01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

前田 佳与子



2M

9019

電話番号 03-3581-1101 内線 3273

C (続き) : 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	J P 6-267810 A (シャープ株式会社)、22. 9月. 1994 (22. 09. 94)、(ファミリーなし)	1,9-11 2-8,12-21
A	J P 11-67767 A (ソニー株式会社)、9. 3月. 19 99 (09. 03. 99)、(ファミリーなし)	1-21
A	J P 60-50939 A (株式会社東芝)、22. 3月. 19 85 (22. 03. 85)、(ファミリーなし)	1-21